

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-269931

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

B32B 27/00  
B05D 3/06  
B05D 5/00  
B05D 7/24  
B05D 7/24  
B32B 3/30  
B32B 7/06  
B32B 27/00  
B32B 27/10  
B32B 33/00  
D06N 3/00

(21)Application number : 04-067532

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 25.03.1992

(72)Inventor : HARADA JUNJI  
KATO TAKAHISA

## (54) RELEASE MATERIAL FOR EMBOSsing AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture efficiently a release material of good embossing properties at the time of embossing and also good high temperature repeating release properties and good transfer gloss.

CONSTITUTION: A substrate with its surface processed with recessed and projected embosses, a radiation cured resin layer along the recessed and projected surface of the substrate and a composition of silicone resin containing acryloil radical along the recessed and projected surface of the radiation cured resin layer are formed on a release material for embossing. The recesses and projections of an emboss roll can be processed without being embedded by the cleaning section of silicone resin, and uniform patterns can be embossed for a long time at the time of manufacturing the release material by said arrangement. The recesses and projections are fixed by the radiation curing resin layer, and the repeating release properties and embossing properties under the high temperature are good.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-269931

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| B 3 2 B 27/00             |       | L 7717-4F |     |        |
| B 0 5 D 3/06              |       | Z 8720-4D |     |        |
| 5/00                      |       | A 8720-4D |     |        |
| 7/24                      | 3 0 1 | T 8720-4D |     |        |
|                           | 3 0 2 | Y 8720-4D |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-67532      | (71) 出願人 | 000005980<br>三菱製紙株式会社<br>東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 |
| (22) 出願日  | 平成4年(1992)3月25日 | (72) 発明者 | 原田 純二<br>東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱<br>製紙株式会社内    |
|           |                 | (72) 発明者 | 加藤 隆久<br>東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱<br>製紙株式会社内    |

(54) 【発明の名称】 型付け用離型材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エンボス時の型付け性が良好で、高温繰り返し剥離性、転写光沢の良い離型材を効率よく製造する。

【構成】 型付け用離型材において、表面に凹凸のエンボス加工されている支持体と、該支持体の凹凸表面に沿った形で放射線硬化性樹脂層が設けられ、該放射線硬化性樹脂層の凹凸表面に沿った形でアクリロイル基を含有するシリコン樹脂の樹脂組成物が設けられていることを特徴とする型付け用離型材。

【効果】 離型材製造時に、シリコン樹脂の自浄作用によりエンボスロールの凹凸が埋まることなく加工でき長時間均一な柄を型押しできる。放射線硬化性樹脂層により凹凸が固定され、高温での繰り返し剥離性、型付け性が良好である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 型付け用離型材において、表面に凹凸のエンボス加工されている支持体と、該支持体の凹凸表面に沿った形で設けられた放射線硬化性樹脂層と、該放射線硬化性樹脂層の凹凸表面に沿った形で設けられたアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層からなることを特徴とする型付け用離型材。

【請求項2】 型付け用離型材の製造方法において、支持体に、放射線硬化性樹脂を塗布する工程、放射線硬化性樹脂層上にアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布する工程、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布した支持体にエンボス加工する工程、放射線硬化性樹脂およびアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を紫外線あるいは電子線もしくはその両方を照射することにより硬化する工程よりなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法。

【請求項3】 型付け用離型材の製造方法において、支持体に、放射線硬化性樹脂を塗布する工程、紫外線あるいは電子線もしくはその両方を照射することにより放射線硬化性樹脂を部分硬化する工程、部分硬化した放射線硬化性樹脂層上にアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布する工程、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布した支持体にエンボス加工する工程、放射線硬化性樹脂およびアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を紫外線あるいは電子線もしくはその両方を照射することにより硬化する工程よりなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、キャスト紙、アート紙やコート紙、微塗工紙、上質紙などの紙、あるいはポリエステル樹脂フィルムを支持体とした離型材に関するものであり、その中でも特に型付け製造用の離型材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 型付け用の離型材は上質紙やコート紙などの支持体上に、ポリプロピレン系樹脂、シリコン系樹脂、アルキド系樹脂からなる離型層が設けられ、合成皮革、カーボンファイバープレブリグ、床材、マーキングフィルムなどの製造工程において、ウレタンペーストや塩化ビニルソルなどをキャストニングする離型材として使用されている。

【0003】 合成皮革製造用などに用いられる離型材の役割は、ウレタンペーストなどの樹脂溶液が乾燥するまでの保持、および乾燥した樹脂被膜の離型であるが、キャストニングの場合は離型材の表面形状が転写されるため、型付けの役目も兼ねる。離型材に必要な特性としては、樹脂溶液を支持体に染み込ませないバリヤー性、乾燥後は容易に樹脂被膜を剥せる離型性、乾燥時における耐熱性、離型材は繰り返し使用されることが多いので、

適度な引っ張り強度、引き裂き強度、カールバランス、支持体表面が割れないための柔軟性、耐スクラッチ性などである。

【0004】 平坦な表面性（エナメルやマットなど）を有する合成皮革などの転写物を製造する場合は、コート紙やキャスト紙を支持体に用い、その上を剥離性樹脂により処理すればよいが、型付けのある転写物を製造する場合は、その型の特に微小部分の再現性、あるいは鋭い凹凸による支持体の割れを防御する目的で、主にそれ自体がある程度の剥離性を有するポリプロピレン樹脂を主成分とするラミネート層が支持体表面に設けられるのが普通である。例えば、合成皮革を構成する樹脂がウレタンペーストである場合には、その乾燥温度はポリプロピレンの融点よりも低いのが普通なので、ポリプロピレンのラミネートが多用される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような型付けの離型材を作成する場合には、ポリオレフィン樹脂ラミネート基材は、軟化点を越す場合には使えないといった問題や、ポリオレフィン樹脂ラミネート離型材を繰り返し使用する場合にその型が崩れるという問題、ポリオレフィン樹脂の紙などへの接着性の低さからくるポリオレフィン樹脂層剥離、あるいはこのポリオレフィン樹脂の接着性の低さをカバーするために低密度ポリエチレンなどを混合することによる耐熱性の低下や型保持性の悪化などという問題があった。

【0006】 そのほかの樹脂、たとえば熱硬化性のアルキッド樹脂や変性アルキッド樹脂、ポリフォスファゼン樹脂などはエンボス加工できないといった問題点や、有機シリコン化合物をコート層に用いた場合には、表面光沢に欠け、かつ数度の使用でコート層が脱落するといった問題点を有するものであった。

【0007】 特公昭64-10626号に記述されているように、エンボスが施された紙に電離放射線硬化膜を設けたエンボス付き離型紙は、繰り返し使用しても表面層が脱落したり、表面光沢が低下したりすることがなく、塩化ビニルシート of 成型を行っても剥離力が十分に低いという事実が報告されているが、一般の電離放射線硬化膜には、1回目の離型性（剥離力）と2回目の離型性に大きな差があり、繰り返し使用の際の剥離力変動が大きく実質上2回以上は使えないといった問題があった。すなわち、電離放射線硬化膜を形成する、エチレン性不飽和結合を有する化合物、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド等の単官能モノ

マー、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート等の3官能モノマー、ウレタンアクリレート、ウレタンアクリレートエポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、エチレンアクリルアミド、N, N-（オキシジメチレン）ビスメタクリルアミド不飽和ポリエステル等の如きオリゴマーやプレポリマー、あるいはこれらの樹脂の混合物や組成物などを電子線照射あるいは紫外線照射して硬化した場合、樹脂表面に吸着した酸素の影響と思われるが、極表面に薄く不完全硬化層が残る。この不完全硬化層は、それ自体では液状、あるいはバインダー能力の弱いものであるから、塩化ビニルシートをその上に形成し、剥離した場合に完全硬化した層から容易に剥離してしまう。このため、1回目の剥離力は非常に小さくなり、表面光沢の低下もなく、樹脂の脱落も無いように見えるが、2回目の使用時には不完全硬化層がないため塩化ビニルシートとの剥離が極端に重くなるものであった。この傾向はウレタンペーストを用いた場合にも同じである。

【0008】さらに、このような電離放射線硬化層を用いる場合の問題は、その製造過程において安定生産性に欠けるという点にある。すなわち、電離放射線硬化層を形成する樹脂が液体であれ、固体であれ、エンボス時に加熱あるいは加圧により形状変化できる状態でなければエンボス加工できない。このため、常温、常圧ではエンボスロールに付着しない樹脂でもエンボス加工時にはエンボスロールに微量ながら付着することがある。一般の電離放射線硬化膜を形成するような樹脂は、次第に熱硬化するものであり、特に熱エンボスの場合、エンボスロール表面で次第に硬化膜を形成する。このことはエンボス加工された離型材の凹凸が段々と浅くなることを意味し、結果として製造する合成皮革などの柄がぼやけた状態になるという致命的な問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、このエンボス加工された離型材の柄が段々浅くなり、かつ製造された離型材の繰り返し剥離強度の変動が大きいという問題を慎重に検討した結果、以下のような発明を見いだすに至った。即ち、本発明の型付け用離型材は、表面に凹凸のエンボス加工されている支持体と、該支持体の凹凸表面に沿った形で設けられた放射線硬化性樹脂層と、該放射線硬化性樹脂層の凹凸表面に沿った形で設けられたアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層からなることを特徴とする型付け用離型材の発明である。ここでいう放射線硬化性樹脂層とは、特公昭64-10626号公

報でいう電離放射線硬化膜を示す。

【0010】本発明の型付け用離型材を製造するには、支持体に、放射線硬化性樹脂を塗布する工程、放射線硬化性樹脂層上にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布する工程、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を塗布した支持体にエンボス加工する工程、放射線硬化性樹脂およびアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を紫外線あるいは電子線もしくはその両方を照射することにより硬化する工程を組み合わせて製造することができる。放射線硬化性樹脂層は、紫外線あるいは電子線もしくはその両方を照射することにより部分硬化し、部分硬化した放射線硬化性樹脂層上にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布することも可能である。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるシリコーン樹脂は、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂であることが好ましく、一般的なシリコーン樹脂（主にポリジメチルシロキサンあるいはポリジアルキルシロキサン）の分子主鎖の末端あるいは側鎖にアクリロイル基を導入した樹脂またはその誘導体である。商品名ではFM0711、FM0721、FM0725、PS583（以上、チッソ（株））、KNS-50002、KNS-5100、KNS-5300、KP-600、X-62-7052、X-62-7100、X-62-7112、X-62-7140、X-62-7144、X-62-7153、X-62-7157、X-62-7158、KNS-5200、KNS-5300、X-62-7166、X-62-7168、X-62-7177、X-62-7180、X-62-7181、X-62-7192、X-62-7200、X-62-7203、X-62-7205、X-62-7931、KM-875、X-62-7296A/B、X-62-7305A/B、X-62-7028A/B、X-62-5039A/B、X-62-5040A/B（以上、信越化学工業（株））、RC149、RC300、RC450、RC802、RC710、RC715、RC720、RC730（以上、ゴールドシュミット社）、EBECRYL350、EBECRYL1360（以上、ダイセルUCB（株））などが挙げられる。

【0012】本発明の、特に紫外線硬化法を用いる場合に用いられる光開始剤としては、ジおよびトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、放射線硬化性樹脂の重合反応のタイプ、安定性、および紫外線照射装置との適性などの観点から選ばれる。光開始剤の使用量は放射線硬化性樹脂に対して通常0.1～5%の範囲である。また、光開始剤にハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用され

る場合もある。

【0013】本発明において用いられる放射線硬化性樹脂のうち代表的なものを挙げると、

(1) ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート；例えば、アロニックスM-5300、アロニックスM-5400、アロニックスM-5500、アロニックスM-5600、アロニックスM-5700、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6300、アロニックスM-6500、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、アロニックスM-8100（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビスコート700、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、カヤラッドHX-220、カヤラッドHX-620（以上、日本化薬（株）商品名）などが挙げられる。

【0014】(2) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート；例えば、アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-1210、アロニックスM-1250、アロニックスM-1260、アロニックスM-1300、アロニックスM-1310（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビスコート812、ビスコート823、ビスコート823（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステル、U-108-A、NKエステル、U-4HA（以上、新中村化学（株）商品名）などが挙げられる。

【0015】(3) 単官能アクリレート、単官能メタクリレート、ビニルピロリドン、アクリロイル化合物、アクリルアミド化合物；例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロイルモルフォリン、ベンジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ビニルピロリドン、アクリルアミドエーテル化合物など。エチレンオキシド変性フェノキシ化りん酸アクリレートエチレンオキシド変性ブトキシ化りん酸アクリレート、この他に東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-101、アロニックスM-102、アロニックスM-111、アロニックスM-113、アロニックスM-114、アロニックスM-117、アロニックスM-152、アロニックスM-154などが挙げられる。

【0016】(4) 多官能アクリレート、多官能メタクリレート；例えば、1, 6-ヘキサジオールジアクリ

レート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリル酸付加物のアクリレートエステルなどが挙げられる。東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-230、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245、アロニックスM-305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、アロニックスM-330、アロニックスM-400、アロニックスM-450、TO-458、TO-747、TO-755、TH1C、TA2などが挙げられる。これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

【0017】(5) エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート；例えばビスコート540、ビスコート600（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステルEA800、NKエステルEPA800（以上、新中村化学（株）商品名）、フォトマー3016、フォトマー3082（以上、サンノブコ（株）商品名）などが挙げられる。これらは放射線硬化性樹脂は単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

【0018】本発明において、繰り返し安定した離型性を発現するのは放射線硬化性樹脂層上に設けられたアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層であり、このアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層中には剥離性を阻害しない範囲で放射線硬化性樹脂を混合することができる。放射線硬化性樹脂とアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂の混合は3本ロール、ペイントコンディショナー、攪拌機、自動乳鉢等、いかなる方法を用いても良く、混合にあたって溶媒を用いることも差し支えない。また、放射線硬化性樹脂層と、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の馴染みの観点から、放射線硬化性樹脂層に少量のシリコーン樹脂を混合することが

【0019】放射線硬化性樹脂層およびアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層の塗布量は限定されるものではないが、好ましくは0.5～50g/m<sup>2</sup>の範囲内である。塗布量がこの範囲より小さいとエンボス加工の凹凸を覆いきれず剥離が重くなることがあるし、この範囲より多くても剥離性や型保持性、耐熱性の向上に寄与しないばかりか、電子線照射あるいは紫外線照射の効率が低下することがある。本発明の樹脂組成物を塗布する方法としては、グラビアロールおよびトランスファロールコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、Uコンマコーター、AKKUコーター、スムージングコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、4本あるいは5本ロールコーター、ブレードコーター、ディップコーター、バーコーター、ロッドコーター、キスコター、ゲートロールコーター、スクイズコーター、落下カーテンコーター、スライドコーター、ダイコーター、などいかなるコーターを用いてもよい。特に、放射線硬化性樹脂層を設けた後でアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布するにはダイコーターや落下カーテンコーターなどの非接触型の塗布方式が有用である。

【0020】支持体に放射線硬化性樹脂を塗布して放射線硬化性樹脂層を形成した後、この放射線硬化性樹脂を未硬化のまま、あるいは紫外線や電子線照射によりその1部分を硬化して、その上にアクリロイル基を含有するシリコン樹脂を塗布することができる。特に、放射線硬化性樹脂層を設けた後で、未硬化のままアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層を塗布するにはダイコーターや落下カーテンコーターなどの非接触型の塗布方式が有用である。放射線硬化性樹脂の部分硬化を行って後、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂を塗布する場合はロールコーター等の接触型の塗布方式もとることができる。いずれにしろ、エンボス加工の工程において、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂層、放射線硬化性樹脂層ともに完全に硬化されていない方がエンボス加工がしやすい。

【0021】電子線の照射方式としてはスキャニング方式、ブロードビーム方式、カーテンビーム方式、イオンプラズマ方式等が採用され、電子線を照射する加速電圧は100～300KV程度が適当である。γ線を用いても電子線照射と同様な処理を行うことができるが、一般に線量密度が低く、製造方法としては好ましくない。また、紫外線照射を使用する場合には、光開始剤、必要に応じて増感剤を配合して用いることができる。紫外線を用いる場合の光源としては例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ等が好適に使用される。

【0022】なお、電子線照射に際しては、酸素濃度が高いとオゾン発生の危険性を伴うことと、放射線硬化性樹脂とアクリロイル基を含有するシリコン樹脂の樹脂

組成物の硬化を阻害することがあるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0023】本発明において、離型材を高温繰り返し使用における型付け時に剥離性が安定に保持されるのは、表面のアクリロイル基を含有するシリコン樹脂の影響である。特に、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂は、放射線硬化性樹脂との共重合が可能で、紫外線照射あるいは電子線照射により硬化した場合に、重合収縮が小さく、表面が平滑なまま、かつ引きの放射線硬化性樹脂と共重合しながら硬化する。特に、放射線硬化性樹脂層により下引き層を設けた場合、放射線硬化性樹脂特有の高い光沢性、平滑性を損なうことなく、得られるアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層表面は平滑であり、高い光沢を有するばかりでなく、この光沢の高さは合成皮革などの転写面においても現われる。さらに、放射線硬化性樹脂に含まれる官能基とシリコン樹脂に含まれる官能基が3次的に架橋して、シリコン樹脂層が安定化するためと思われるが、高温で繰り返し使用した場合において、剥離力がほとんど変化せず、良好な剥離強度を維持する。

【0024】また、放射線硬化性樹脂の3次的な重合が大きく寄与するものと思われるが、合成皮革などの作成時に高温で溶剤を用いて繰り返し使用しても流動性、軟化性、溶解性が小さく、すなわちエンボス加工した型が崩れない。さらに、おそらく紫外線照射あるいは電子線照射時において、支持体表面と放射線硬化性樹脂層、および放射線硬化性樹脂層とシリコン樹脂層の間に化学的な結合が出来ることによるとと思われるが、得られた離型材を繰り返し使用しても、シリコン樹脂層が脱落することがない。このため、離型材として、支持体が劣化するまで使用することが出来る。

【0025】型付け用離型材の製造工程において、硬化前あるいは部分硬化した放射線硬化性樹脂（エチレン性不飽和結合を有する化合物と呼ばれることもある）そのものは、エンボス加工時にエンボスロールに付着することはあるが、放射線硬化性樹脂層をアクリロイル基を含有するシリコン樹脂層が覆っているため、放射線硬化性樹脂がエンボスロールに直接接触することがなく、エンボスロールに接触する硬化前のアクリロイル基を含有するシリコン樹脂の高い延展性、剥離性からくる白浄作用により、たとえアクリロイル基を含有するシリコン樹脂の一部がエンボスロールに付着しても、次々に支持体側に移り、エンボスロールの凹凸を埋めることがない。このため、エンボス加工時にエンボスの凹凸が変化することがなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、型付け用離型材の製造中に柄がぼやけることがない。さらに、放射線硬化性樹脂層上に塗布したシリコン樹脂層には自己レベリング作用があり、エンボス加工

時にエンボスロールの凹凸が型押しして、特にそのエッジ部分においてシリコーン樹脂層と放射線硬化性樹脂層の配置が乱れても、エンボスロールの凹凸が離れた瞬間、再びシリコーン樹脂層が表面を覆う。この自己レベリング作用はエンボス加工の凹凸を覆うほどではなく、良好なシリコーン樹脂層を有する型付け用離型材が得られる。

【0026】本発明において、放射線硬化性樹脂と支持体の接着性と濡れ性を良くするために、支持体表面にコロナ処理等の表面処理を行なっても、サブコート等の表面処理を行なってもよい。また、本発明の離型材の裏面には、カール防止、帯電防止、あるいは剥離層などのバックコート層を設けることが出来、バックコート層には帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬膜剤、顔料、界面活性剤、粘着剤等を適宜組み合わせて含有することができる。

【0027】型付け加工（エンボス加工）に関しては、一般のマットスチールエンボス、スチール／スチールエンボス、ペーパー／スチールエンボス、ゴム／スチールエンボス、平版スチールエンボス、高圧エンボス、熱エンボスなどいかなる型付け方法を用いても差し支えない。

【0028】本発明に用いられる支持体としては普通紙原紙の他、型艶紙、グラシン紙、ト質紙、アート紙、コート紙、キャスト紙等のコーテッド紙や合成樹脂フィルム、合成紙、金属箔と紙との貼り合わせ品などが使用されるが、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。原紙の厚みに関しては、特に制限はないが、平滑なものが好ましく、その坪量は $30\text{ g/m}^2 \sim 300\text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0029】本発明の方法において、有利に用いられる天然パルプを主成分とする原紙には、各種高分子化合物、添加剤を含有せしめることができる。たとえば、デンプン、デンプン誘導体（カチオン化デンプン、リン酸エステル化デンプン、酸化デンプン等）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体（完全ケン化、部分ケン化、カルボキシ変性、カチオン変性、その他の各種変性ポリビニルアルコール）、ゼラチン（アルカリ処理、酸処理、各種変性ゼラチン）等の乾燥紙力増強剤、スターガムやアルギン酸誘導体などの天然高分子多糖類、高級脂肪酸金属塩、ロジン誘導体、ジアルキルケトン、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、エポキシ化高級脂肪酸アミド、有機フルオリ化合物、ジアルキルケテンダイマー乳化物等のサイズ剤、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂等の湿潤紙力増強剤、安定剤、顔料、染料、酸化防止剤、蛍光増白剤、各種ラテックス、無機電解質（塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化カ

ルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム等）、pH調整剤、硫酸バンドや塩化アルミ等の定着剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ等の填料、有機導電剤等の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめることができる。これらの含有物は、抄紙段階においてパルプスラリー中に分散させてもよいし、抄紙後タブサイズにおいて添加させてもよく、また各種コーターで溶液を塗布してもよい。

【0030】

【作用】本発明の型付け用離型材においては、放射線硬化性樹脂とアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂が3次元的に架橋するため、離型材を繰り返し使用の場合に剥離力がほとんど変化せず、かつアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層が脱落することもなく、放射線硬化性樹脂の高い耐熱性により、合成皮革などの作成時に高温で溶剤を用いて繰り返し使用しても表面の流動性、軟化性、溶解性が小さく、高温繰り返し使用における型付け時に良好な剥離性、型付け性が保持される。また、離型材の製造時には放射線硬化性樹脂層の下引きにより、表面が平滑なまま硬化し、光沢感のある転写面を与える。エンボスロールに直接接するアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂は、エンボスロールに付着してもシリコーン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることがなく、均一な深さの柄を型押しして離型材を製造することができ、型保持性が高く、製造安定性が良い。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0032】実施例1

離型材用の支持体として、市販の工程紙原紙（三菱製紙製、工程紙原紙、 $100\text{ g/m}^2$ 、クレコート層を有する）を使用した。この支持体の上に、放射線硬化性樹脂としてトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸アクリレート（東亜合成化学工業製、アロニックスM-215）とプロピレンオキシド変性アルキルフェノールアクリレート（同、M-117）の等量混合物をグラビアロールコーターで $4\text{ g/m}^2$ の重量で塗布して後平滑化し、その上にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂（信越化学工業製、商品名X-62-7203）をダイコーターで $4\text{ g/m}^2$ で塗布した。ついで、このアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を塗布した支持体にメタル／ペーパーエンボスロールにより $80^\circ\text{C}$ の熱エンボス加工を施し、窒素雰囲気（酸素濃度 $200\text{ ppm}$ ）中で、 $200\text{ kV}$ の加速電圧で、吸収線量が $3\text{ Mrad}$ となるように電子線照射（エレクトロンカーテン、ES1社製）を行って放射線硬化性樹脂およびアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0033】実施例2

剥離材用の支持体として、コロナ処理を施したPETフィルム（厚み80 $\mu$ m、ダイアホイル製）を用いた。放射線硬化性樹脂としてウレタンアクリレート（東亜合成化学工業製、製品名アロニックスM-1100）とポリアルキレングリコールジアクリレート（同、M-220）の等量混合樹脂に3重量%の光開始剤（チバガイギー社製、商品名イルガキュア905）を混合し、グラビアロールコーターで10g/m<sup>2</sup>の重量で塗布して後平滑化し、その上にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂（ゴールドシュミット社製、商品名RC715、5重量%の光開始剤を含む）をカーテンコーターで4g/m<sup>2</sup>で塗布した。このシリコーン樹脂層を塗布した支持体にメタル/ペーパーエンボスロールにより130℃の熱エンボス加工を施し、120w/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて硬化して型付け用離型材を得た。

#### 【0034】実施例3

放射線硬化性樹脂を支持体に塗布し平滑化した後で、0.5Mradの吸収線量で電子線照射を行い、放射線硬化性樹脂を部分硬化し、その後シリコーン樹脂層を塗布した以外は、実施例1と同様にして型付け用離型材を得た。

#### 【0035】実施例4

放射線硬化性樹脂を支持体に塗布し平滑化した後で、80w/cmの高圧紫外線照射ランプにより紫外線照射を行い、放射線硬化性樹脂を部分硬化し、その後シリコーン樹脂層を塗布した以外は、実施例2と同様にして型付け用離型材を得た。

#### 【0036】実施例5

放射線硬化性樹脂を支持体に塗布し平滑化した後で、0.5Mradの吸収線量で電子線照射を行い、放射線硬化性樹脂を部分硬化し、その後シリコーン樹脂層を塗布した以外は、実施例2と同様にして型付け用離型材を得た。

#### 【0037】実施例6

放射線硬化性樹脂を支持体に塗布し平滑化した後で、80w/cmの高圧紫外線照射ランプにより紫外線照射を行い、放射線硬化性樹脂を部分硬化し、その後シリコーン樹脂層を塗布し、硬化を3Mradの吸収線量の電子線照射で行った以外は、実施例2と同様にして型付け用離型材を得た。

#### 【0038】比較例1

離型材用の支持体紙として、坪量100g/m<sup>2</sup>のクレイコートした紙を使用した。次に示す樹脂組成物をロールコーターで15g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布した。

〔樹脂組成物〕エポキシアクリレート（昭和高分子製、リポキシUR-90）100重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート10重量部、ベンゾイルメチルエーテル3重量部、メチルエチルケトン250重量部。塗布後、メチルエチルケトンを蒸発させ、60℃に

加温したエンボスロールによりエンボス加工を行い、4KWの紫外線照射装置により硬化させ、型付け用離型材を得た。

#### 【0039】比較例2

実施例1の樹脂組成物からベンゾイルメチルエーテルを除いたものを、同様に塗布、メチルエチルケトンを蒸発させた後、同様にエンボス加工を行い、電子線照射装置（エレクトロンカーテン、ESI社製）により5Mradの電子線を照射して硬化させ、型付け用離型材を得た。

#### 【0040】比較例3

離型材用の支持体紙として、実施例1と同様な原紙を使用した。シリコーン樹脂として、アクリロイル基を含有しない付加反応型シリコーン樹脂（東芝シリコーン製、商品名XS56-707）をマルチロールコーターで固形分4g/m<sup>2</sup>で塗布した。溶媒を除去した後、80℃の熱エンボス加工を施し、150℃の熱乾燥炉でシリコーン樹脂を硬化し、型付け用離型材を得た。

【0041】以上、実施例1～6および比較例1～3で得られた離型材について以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

【0042】〔型保持性、製造安定性〕各実施例、比較例の製造条件において、500mの製造試験を行い、製造初期（サンプル1と称す）と、製造終了時（サンプル2と称す）の型付け用離型材をサンプルとして使用した。各サンプルについて、同じ柄部分の2cm四方をX方向500点サンプリング、Y方向500線サンプリングの条件で3次元粗さ測定器により解析し、中心面平均粗さSRa、十点平均粗さSRz、最大高さSRma、最大谷高さSRvを求めた。サンプル1に対するサンプル2の3次元表面粗さのパラメータに対する比率（%）を求めた。型保持性としてはこの4つのパラメーターの比率の平均値をもって表わし、この数値が高いほど型保持性、製造安定性が良好である。90%以上を優、80%以上90%未満を並、80%未満を劣で表わした。

【0043】〔初期剥離力〕各サンプルに、下記の樹脂組成物としてポリ塩化ビニル（バーストレジン）100重量部、ジオクチルフタレート60重量部、発泡剤（アゾジカーボンアミド）3重量部、酸化防止剤（共同薬品社製、KF-80A-8）3重量部、炭酸カルシウム10重量部の混合物を20g/m<sup>2</sup>の厚さで塗布した。塗布後、210℃の温度で2分間加熱硬化した。剥離力は15mm幅の試験片の発泡ポリ塩化ビニルシートと型付け用離型材の剥離強度で表わした。

【0044】〔繰り返し剥離力〕初期剥離力に用いた各サンプルに、同じポリ塩化ビニルシートを作成する操作を5回繰り返し、5回目の剥離強度を測定した。

【0045】〔層強度〕初期剥離力の試験を終えた各サンプルと、繰り返し剥離力の試験を終えた各サンプルを比較し、表面層の脱落の程度を目視で判定し層強度として表わした。全く剥離のないものを優、許容できる範囲

の剥離を並、許容できない範囲の剥離を劣と判定した。

【0046】【光沢】初期剥離力の試験により得られたポリ塩化ビニルシートの光沢を測定した。表面光沢の優れているものを優、ある程度表面光沢のあるものを並、表面に曇りが見られるものを劣とした。

【0047】【型押し安定性】初期剥離力により得られた転写面の凹凸と、同じサンプルで10回転写を行った10回目の転写面の凹凸を表面粗さ計を用いて解析した。各転写面について、同じ柄部分の2cm四方をX方向500点サンプリング、Y方向500線サンプリングの条件で3次元粗さ測定器により解析し、中心面平均粗\*

\*さSRa、十点平均粗さSRz、最大高さSRma、最大谷高さSRvを求めた。1回目転写面に対する10回目転写面の3次元表面粗さのパラメータに対する比率(%)を求めた。型保持性としてはこの4つのパラメータの比率の平均値をもって表わし、この数値が高いほど型保持性、製造安定性が良好である。90%以上を優、80%以上90%未満を並、80%未満を劣で表わした。

【0048】

【表1】

|     | 型保持性<br>(%) | 剥離力<br>(g/15mm)<br>初期/繰返し | 強度     | 光沢 | 型押し<br>安定性 |
|-----|-------------|---------------------------|--------|----|------------|
| 実施例 | 1           | 優優                        | 25/27  | 優優 | 優優         |
|     | 2           | 優優                        | 26/28  | 優優 | 優優         |
|     | 3           | 優優                        | 25/28  | 優優 | 優優         |
|     | 4           | 優優                        | 26/28  | 優優 | 優優         |
|     | 5           | 優優                        | 26/28  | 優優 | 優優         |
|     | 6           | 優優                        | 26/29  | 優優 | 優優         |
| 比較例 | 1           | 劣劣                        | 30/104 | 優優 | 優優         |
|     | 2           | 劣劣                        | 25/98  | 優優 | 優優         |
|     | 3           | 並                         | 30/34  | 並  | 並          |

【0049】評価・・・実施例において作成した離型材は、放射線硬化性樹脂層とアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層の2つの層の働きにより、型付け用離型材を繰返し使用の場合に剥離力がほとんど変化せず、かつ放射線硬化性樹脂層の支持体およびシリコーン樹脂層への化学的な接着性によりシリコーン樹脂層が脱落することがなく、型付け時に良好な繰返し型付け性(型押し安定性)が得られる。シリコーン樹脂中にアクリロイル基を含有するため、表面が平滑で、光沢感のある転写面を与える。型付け用離型材の製造工程、すなわちエンボス加工時において、アクリロイル基を含有するシリ

コーン樹脂は、エンボスロールに付着してもアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用および自己レベリング作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることがなく、表面を限なく覆い、均一な深さの柄を型押しすることができ、型保持性、製造安定性が良好である。

【0050】

【発明の効果】本発明の評価からも明かなように、本発明による方法により、型付け性、製造安定性、高温使用における型保存性、繰返し使用性にすぐれた離型材を供給することができ、実用価値が大である。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|-----|--------|
| B 3 2 B 3/30               |       | 7016-4F |     |        |
| 7/06                       |       | 7188-4F |     |        |
| 27/00                      | 1 0 1 | 7344-4F |     |        |
| 27/10                      |       | 7258-4F |     |        |
| 33/00                      |       | 7141-4F |     |        |
| D 0 6 N 3/00               | D A C | 7141-4F |     |        |

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The release agent for mold attachment characterized by consisting of a radiation-curing nature resin layer prepared in the form where the concavo-convex front face of the base material with which embossing of the irregularity is carried out to the front face, and this base material was met in the release agent for mold attachment, and a silicone resin layer containing the acryloyl radical prepared in the form where the concavo-convex front face of this radiation-curing nature resin layer was met.

[Claim 2] The process which applies radiation-curing nature resin to a base material in the manufacture approach of the release agent for mold attachment, The process which applies the silicone resin containing an acryloyl radical on a radiation-curing nature resin layer, The process which carries out embossing to the base material which applied the silicone resin layer containing an acryloyl radical, The manufacture approach of the release agent for mold attachment characterized by consisting of a process which hardens the silicone resin layer containing radiation-curing nature resin and an acryloyl radical by irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both.

[Claim 3] The process which applies radiation-curing nature resin to a base material in the manufacture approach of the release agent for mold attachment, The process which carries out partial hardening of the radiation-curing nature resin by irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both, The process which applies the silicone resin containing an acryloyl radical on the radiation-curing nature resin layer which carried out partial hardening, The process which carries out embossing to the base material which applied the silicone resin layer containing an acryloyl radical, The manufacture approach of the release agent for mold attachment characterized by consisting of a process which hardens the silicone resin layer containing radiation-curing nature resin and an acryloyl radical by irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the release agent for mold attachment manufacture especially also in it about the release agent which used papers, such as cast paper, art paper, coat paper and fine coated paper, and paper of fine quality, or a polyester resin film as the base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The mold release layer which consists of a polypropylene resin, silicone system resin, and alkyd system resin is prepared on base materials, such as paper of fine quality and coated paper, and the release agent for mold attachment is used as a release agent which casts an urethane paste, a vinyl chloride sol, etc. in production processes, such as synthetic leather, a carbon fiber prepreg, flooring, and a marking film.

[0003] Although the role of the release agent used for synthetic leather manufacture is mold release of the resin coat held and dried until resin solutions, such as an urethane paste, dried, since the shape of surface type of a release agent is imprinted, in casting, it serves also as the duty of mold attachment. Since the barrier nature which does not infiltrate a resin solution into a base material, the mold-release characteristic from which after desiccation can remove a resin coat easily, the thermal resistance at the time of desiccation, and a release agent are repeatedly used as a property required for a release agent in many cases, they are flexibility for moderate tensile strength, tear reinforcement, curl balance, and a support surface not to break, scratch-proof nature, etc.

[0004] When manufacturing imprint objects, such as synthetic leather which has flat front-face nature (an enamel, mat, etc.) Although what is necessary is to use coated paper and cast paper for a base material, and just to process a it top with detachability resin, when manufacturing an imprint object with mold attachment It is the purpose which defends the type of crack of the base material according to the repeatability of a minute part, or sharp irregularity especially, and, usually the lamination layer which uses as a principal component the polypropylene resin with which itself mainly has a certain amount of detachability is prepared in a support surface. For example, when the resin which constitutes synthetic leather is an urethane paste, since the drying temperature is usually lower than the melting point of polypropylene, the lamination of polypropylene is used abundantly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In creating the release agent of such mold attachment The problem that a polyolefin resin lamination base material cannot be used when passing softening temperature, The problem that the mold collapses when repeating and using a polyolefin resin lamination release agent, Since the adhesive lowness of the polyolefin resin layer desorption for which it comes from the adhesive lowness to the paper of polyolefin resin etc., or this polyolefin resin was covered, there was a problem of the heat-resistant fall by mixing low density polyethylene etc., aggravation of mold holdout, etc.

[0006] Other resin, for example, a thermosetting alkyd resin, a denaturation alkyd resin, poly FOSUFAZEN resin, etc. were what has the trouble that embossing cannot be carried out, and the trouble that surface gloss is missing and a coat layer falls out in use of abundance when an organic silicon compound is used for a coat layer.

[0007] The release paper with embossing which prepared the ionizing-radiation hardening film in the paper in which embossing was given as described by JP,64-10626,B Although the fact that the exfoliation force is low enough is reported even if a surface layer does not fall out even if it carries out repeat use, or surface gloss does not fall and it casts a chlorination vinyl sheet The big difference was in the 1st mold-release characteristic (exfoliation force) and the 2nd mold-release characteristic, the exfoliation force fluctuation at the time of being repeat use is large, and there was a problem that it could not use in the common ionizing-radiation hardening film on parenchyma twice or more. Namely, the compound which has the ethylene nature unsaturated bond which forms the ionizing-radiation hardening film, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl

acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Acrylamide, methacrylamide, methylol acrylamide, methylol methacrylamide, Monofunctional monomers, such as butoxy methylacrylamide and butoxy methyl methacrylamide, Ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol acrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 3 organic-functions monomers, such as 2 organic-functions monomers, such as triethylene glycol diacrylate, and trimethylolpropane triacrylate, Urethane acrylate, urethane acrylate epoxy acrylate, Epoxy methacrylate, polyether acrylate, polyether methacrylate, Polyester acrylate, polyester methacrylate, ethylene acrylamide, Although the effect of oxygen which adsorbed mixture, a constituent, etc. of \*\*\*\* oligomer and prepolymers, such as N and N-(oxy-dimethylene) bis-methacrylamide unsaturated polyester, or these resin on the resin front face electron beam irradiation or when it carried out UV irradiation and hardened is seemed An imperfect hardening layer remains in a pole front face thinly. In itself, since a liquid or binder capacity is weak, a chlorination vinyl sheet is formed on it, and this imperfect hardening layer will exfoliate easily from the layer which carried out full hardening, when it exfoliates. For this reason, although it seemed that the 1st exfoliation force became very small, and did not have the fall of surface gloss, either, and there were also no omission of resin, since there was no imperfect hardening layer at the time of the 2nd use, it was that to which exfoliation with a chlorination vinyl sheet becomes extremely heavy. This inclination is also the same as when an urethane paste is used.

[0008] Furthermore, the problem in the case of using such an ionizing-radiation hardening layer is in the point that stable productivity is missing in the manufacture process. namely, the resin which forms an ionizing-radiation hardening layer -- a liquid -- be -- a solid-state -- be -- embossing cannot be carried out if it is not in the condition which can carry out [ a form status change ]-izing by heating or pressurization at the time of embossing. For this reason, in ordinary temperature and ordinary pressure, even the resin which does not adhere to an embossing roll may adhere to an embossing roll with a minute amount at the time of embossing. Resin which forms the common ionizing-radiation hardening film heat-hardens gradually, and, especially in heat embossing, forms the hardening film gradually on an embossing roll front face. This meant that the irregularity of the release agent by which embossing was carried out became shallow with steps, and had the fatal problem that it will be faded by the shank of the synthetic leather manufactured as a result.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person -- the shank of this release agent by which embossing was carried out -- steps -- as a result of becoming shallow and examining carefully the problem that fluctuation of the repeat peel strength of the manufactured release agent is large, it came to find out the following invention. That is, the release agent for mold attachment of this invention is invention of the release agent for mold attachment characterized by consisting of a radiation-curing nature resin layer prepared in the front face in the form where the concavo-convex front face of the base material with which embossing of the irregularity is carried out, and this base material was met, and a silicone resin layer containing the acryloyl radical prepared in the form where the concavo-convex front face of this radiation-curing nature resin layer was met. A radiation-curing nature resin layer here shows the ionizing-radiation hardening film as used in the field of JP,64-10626,B.

[0010] The silicone-resin layer which contains the process which applies radiation-curing nature resin to a base material, the process which applies the silicone resin which contains an acryloyl radical on a radiation-curing nature resin layer, the process which carries out embossing to the base material which applied the silicone-resin layer containing an acryloyl radical, radiation-curing nature resin, and an acryloyl radical in order to manufacture the release agent for mold attachment of this invention can manufacture combining the process hardened by irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both. By irradiating ultraviolet rays, an electron ray, or its both, partial hardening is carried out and a radiation-curing nature resin layer can also apply the silicone resin containing an acryloyl radical on the radiation-curing nature resin layer which carried out partial hardening.

[0011] Hereafter, this invention is explained to a detail. As for the silicone resin used for this invention, it is desirable that it is silicone resin containing an acryloyl radical, and they are the resin which introduced the acryloyl radical into the end or side chain of a molecule principal chain of common silicone resin (mainly poly dimethylsiloxane or the poly dialkyl siloxane), or its derivative. At a trade name, it is FM0711, FM0721, FM0725, and PS583 (above). Chisso Corp. KNS-50002, KNS-5100, KNS-5300, KP-600, X-62-7052, X-62-7100, X-62-7112, X-62-7140, X-62-7144, X-62-7153, X-62-7157, X-62-7158, KNS-5200, KNS-5300, X-62-7166, X-62-7168, X-62-7177, X-62-7180, X-62-7181, X-62-7192, X-62-7200, X-62-7203, X-62-7205, X-62-7931, KM-875, X-62-7296 A/B, X-62-7305 A/B, X-62-7028 A/B, X-62-5039 A/B, X-62-5040 A/B (above) Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., RC149, RC300, RC450, RC802, RC710, RC715, RC720, RC730 (above, Goldschmidt), EBECRYL350, EBECRYL1360 (above, Die Cel UCB), etc. are mentioned.

[0012] As a photoinitiator used when [ of this invention ] using especially an ultraviolet curing method, there are JI and the acetophenones like a TORIKURORO acetophenone, a benzophenone, a Michler's ketone, benzyl, a benzoin, benzoin alkyl ether, benzyl dimethyl ketal, tetramethylthiuram monosulfide, thioxan tons, an azo compound, etc., and it is chosen from viewpoints, such as a type of the polymerization reaction of radiation-curing nature resin, stability, and fitness with a black light. The amount of the photoinitiator used is usually 0.1 - 5% of range to radiation-curing nature resin. Moreover, a storage stabilizer like hydroquinone may be used together by the photoinitiator.

[0013] typical among the radiation-curing nature resin used in this invention -- if it mentions -- (1) polyester acrylate and polyester methacrylate; -- for example ARONIKKUSU M-5300, ARONIKKUSU M-5400, ARONIKKUSU M-5500, ARONIKKUSU M-5600, ARONIKKUSU M-5700, ARONIKKUSU M-6100, ARONIKKUSU M-6200, ARONIKKUSU M-6300, ARONIKKUSU M-6500, ARONIKKUSU M-7100, ARONIKKUSU M-8030, ARONIKKUSU M-8060, ARONIKKUSU M-8100 (above) The Toagosei Chemical-industry trade name, the bis-coat 700, the bis-coat 3700 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name), Kaya Rudd HX-220, Kaya Rudd HX-620 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. trade name), etc. are mentioned.

[0014] Urethane acrylate, urethane methacrylate; (2) For example ARONIKKUSU M-1100, ARONIKKUSU M-1200, ARONIKKUSU M-1210, ARONIKKUSU M-1250, ARONIKKUSU M-1260, ARONIKKUSU M-1300, ARONIKKUSU M-1310 (above) The Toagosei Chemical-industry trade name, the bis-coat 812, the bis-coat 823, the bis-coat 823 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name), NK ester, U-108-A, NK ester, U-4HA (above, New Nakamura Chemistry trade name), etc. are mentioned.

[0015] Monofunctional acrylate, monofunctional methacrylate, vinyl pyrrolidone, an acryloyl compound, an acrylamide compound; (3) For example Methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, Acryloyl morpholine, benzyl acrylate, glycidyl methacrylate, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, butoxy ethyl acrylate, vinyl pyrrolidone, an acrylamide ether compound, etc. If it says by the trade name of ethylene oxide denaturation phenoxy-ized phosphoric acid acrylate ethylene oxide denaturation butoxy-ized phosphoric acid acrylate and other Toagosei Chemical industries, ARONIKKUSU M-101, ARONIKKUSU M-102, ARONIKKUSU M-111, ARONIKKUSU M-113, ARONIKKUSU M-114, ARONIKKUSU M-117, ARONIKKUSU M-152, ARONIKKUSU M-154, etc. will be mentioned.

[0016] (4) Polyfunctional acrylate and polyfunctional methacrylate; for example, 1,6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, pentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, isocyanuric acid diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, an isocyanuric acid thoria chestnut rate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Ethylene oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, propylene oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, The acrylate ester of propylene oxide denaturation dipentaerythritol polyacrylate, ethylene oxide denaturation dipentaerythritol polyacrylate, and a pentaerythritol acrylic-acid addition product etc. is mentioned. The Toagosei chemical industry Co., Ltd. -- if it says by the trade name -- ARONIKKUSU M-210, ARONIKKUSU M-215, ARONIKKUSU M-220, ARONIKKUSU M-230, ARONIKKUSU M-233, ARONIKKUSU M-240, ARONIKKUSU M-245, ARONIKKUSU M-305, and ARONIKKUSU M-309 -- ARONIKKUSU M-310, ARONIKKUSU M-315, ARONIKKUSU M-320, ARONIKKUSU M-325, ARONIKKUSU M-330, ARONIKKUSU M-400, ARONIKKUSU M-450, TO-458, TO-747, TO-755, THIC.TA2 etc. is mentioned. these are independent -- or two or more can use, mixing.

[0017] (5) Epoxy acrylate and epoxy methacrylate; 540, for example, a bis-coat, the bis-coat 600 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name), NK ester EA800, NK ester EPA 800 (above, New Nakamura Chemistry trade name), Photomer 3016, Photomer 3082 (above, Sannopuko trade name), etc. are mentioned. as for these, radiation-curing nature resin is independent -- or two or more can use, mixing.

[0018] In this invention, the silicone resin layer containing the acryloyl radical prepared on the radiation-curing nature resin layer discovers the mold-release characteristic stabilized repeatedly, and it can mix radiation-curing nature resin in the silicone resin layer containing this acryloyl radical in the range which does not check detachability. It does not interfere that 3 rolls, a paint conditioner, an agitator, an automatic mortar, etc. may use what kind of approach, and mixing of radiation-curing nature resin and the silicone resin containing an acryloyl radical uses a solvent in mixing, either. Moreover, a small amount of silicone resin is mixable in a radiation-curing

nature resin layer from a viewpoint of familiarity in a radiation-curing nature resin layer and the silicone resin layer containing an acryloyl radical.

[0019] Although the coverage of the silicone resin layer containing a radiation-curing nature resin layer and an acryloyl radical is not limited, it is within the limits of 0.5-50g/m<sup>2</sup> preferably. When coverage is smaller than this range, even if [ than this range ] more [ it cannot finish covering irregularity of embossing, and exfoliation may become heavy and ], the effectiveness of about [ not contributing to detachability, mold holdout, and heat-resistant improvement ], electron beam irradiation, or UV irradiation may fall. As an approach of applying the resin constituent of this invention A gravure roll and a transfer roll coater, a bar coating machine, A roll coater, an air knife coating machine, U comma coating machine, an AKKU coating machine, A smoothing coating machine, a micro gravure coating machine, an air knife coating machine, A reverse roll coater, 4 or 5 roll coaters, a blade coating machine, What kind of coating machines, such as a dip coater, a bar coating machine, a rod coating machine, a kiss coating machine, a gate roll coater, a squeeze coating machine, a fall curtain coating machine, a slide coating machine, and a die coating machine, may be used. After preparing a radiation-curing nature resin layer especially, for applying the silicone resin layer containing an acryloyl radical, the spreading method of non-contact molds, such as a die coating machine and a fall curtain coating machine, is useful.

[0020] After applying radiation-curing nature resin to a base material and forming a radiation-curing nature resin layer, that one part can be hardened by ultraviolet rays with un-hardening this radiation-curing nature resin, or electron beam irradiation, and the silicone resin which contains an acryloyl radical on it can be applied. After preparing a radiation-curing nature resin layer especially, for applying the silicone resin layer which contains an acryloyl radical with un-hardening, the spreading method of non-contact molds, such as a die coating machine and a fall curtain coating machine, is useful. When applying the silicone resin which performs partial hardening of radiation-curing nature resin, and contains an acryloyl radical the back, the spreading method of contact molds, such as a roll coater, can also be taken. make it any -- in the process of embossing, not being hardened completely tends to carry out [ embossing ] the silicone resin layer and radiation hardenability resin layer containing an acryloyl radical.

[0021] About 100-300kV is suitable for the acceleration voltage which a scanning method, a broad beam method, a car TEMBI-MU method, an ion plasma method, etc. are adopted as an exposure method of an electron ray, and irradiates an electron ray. Although the same processing as electron beam irradiation can be performed even if it uses a gamma ray, generally, a dosage consistency is low and is not desirable as the manufacture approach. Moreover, when using UV irradiation, a sensitizer can be blended and used a photoinitiator and if needed. As the light source in the case of using ultraviolet rays, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a tungsten lamp, etc. are used suitably.

[0022] In addition, since hardening of the resin constituent of being accompanied by the danger of ozone generating, and radiation-curing nature resin and the silicone resin containing an acryloyl radical may be checked on the occasion of electron beam irradiation when an oxygen density is high, the permutation by inert gas, such as nitrogen, helium, and a carbon dioxide, is performed, and it is 600 ppm about an oxygen density. It is 400 ppm preferably hereafter. Irradiating in the ambient atmosphere controlled below is desirable.

[0023] In this invention, it is the effect of the silicone resin containing a surface acryloyl radical that detachability is held at stability at the time of mold attachment [ in / for a release agent / elevated-temperature repeat use ]. Copolymerization with radiation-curing nature resin is possible for especially the silicone resin containing an acryloyl radical, and when it hardens by UV irradiation or electron beam irradiation, while it is small, and curing shrinkage copolymerizes with the radiation-curing nature resin of under coating while the front face has been smooth and, it is hardened. It not only has high gloss, but especially the silicone resin layer front face that contains the acryloyl radical obtained, without spoiling high glossiness peculiar to radiation-curing nature resin and smooth nature when an under-coating layer is prepared by the radiation-curing nature resin layer is smooth, and the height of this gloss appears in imprint sides, such as synthetic leather. Furthermore, although for the functional group contained in radiation-curing nature resin and the functional group contained in silicone resin to construct a bridge in three dimension and it is considered for a silicone resin layer to be stable, when it is repeatedly used at an elevated temperature, the exfoliation force hardly changes but maintains good peel strength.

[0024] Moreover, although it is thought that the three-dimension-polymerization of radiation-curing nature resin contributes greatly, even if it uses and uses a solvent for the creation time of synthetic leather etc. repeatedly at an elevated temperature, a fluidity, a softening degree, and solubility are small, namely, the mold which carried out embossing does not collapse. Furthermore, although it is thought that it is because chemical association can probably be performed between a support surface, a radiation-curing nature resin layer, and a radiation-curing

nature resin layer and a silicone resin layer at the time of UV irradiation or electron beam irradiation, even if it repeats and uses the obtained release agent, a silicone resin layer does not fall out. For this reason, as a release agent, it can be used until a base material deteriorates.

[0025] In the production process of the release agent for mold attachment, although before hardening or the radiation hardenability resin (called the compound which has an ethylene nature unsaturated bond) itself which carried out partial hardening may adhere to an embossing roll at the time of embossing Since the silicone resin layer containing an acryloyl radical has covered the radiation-curing nature resin layer, By the self-purification to which it comes from the high spread nature of the silicone resin containing the acryloyl radical before hardening which radiation hardenability resin does not contact an embossing roll directly, and contacts an embossing roll, and detachability Even if some silicone resin which contains an acryloyl radical even if adheres to an embossing roll, it moves to a base material side one after another, and irregularity of an embossing roll is not buried. For this reason, the irregularity of embossing does not change at the time of embossing, die pressing of the shank of the uniform depth can be carried out, it can be carried out, and a shank does not fade during manufacture of the release agent for mold attachment. Furthermore, even if the silicone resin layer applied on the radiation hardenability resin layer had a self-leveling operation, the irregularity of an embossing roll carried out die pressing, carried out at the time of embossing and arrangement of a silicone resin layer and a radiation hardenability resin layer was confused especially in the edge part, the moment the irregularity of an embossing roll separated, a silicone resin layer is a wrap about a front face again. The release agent for mold attachment with which it is not a wrap about the irregularity of embossing, and this self-leveling operation has a good silicone resin layer is obtained.

[0026] In this invention, in order to improve the adhesive property and wettability of radiation-curing nature resin and a base material, surface preparation, such as corona treatment, may be performed to a support surface, or surface preparation, such as a subcoat, may be performed. Moreover, back coat layers, such as curl prevention, electrification prevention, or stratum disjunctum, can be prepared in the rear face of the release agent of this invention, and it can contain in a back coat layer, combining suitably an antistatic agent, a hydrophilic binder, a latex, a hardening agent, a pigment, a surfactant, a binder, etc.

[0027] About mold attachment processing (embossing), no matter what approaches [, such as general matched steel embossing, steel/steel embossing, a paper / steel embossing, rubber / steel embossing, the Taira version steel embossing, high-pressure embossing, and heat embossing / mold attachment ] it may use, it does not interfere.

[0028] Although the lamination article of coated papers and synthetic-resin films, such as a mold glazed paper besides regular paper stencil paper, glassine, paper of fine quality, art paper, coat paper, and cast paper, a synthetic paper, and a metallic foil and paper etc. is used as a base material used for this invention, the natural pulp paper which uses the wood pulp of softwood pulp, hardwood pulp, and needle-leaf tree broad-leaved tree mixing pulp as a principal component is used advantageously. Although there is especially no limit about the thickness of stencil paper, a smooth thing is desirable and the basis weight has 30 g/m<sup>2</sup> - desirable 300 g/m<sup>2</sup>.

[0029] The stencil paper which uses as a principal component the natural pulp used advantageously can be made to contain various high molecular compounds and an additive in the approach of this invention. for example, starch and the derivative of starch (cation-ized starch and phosphoric ester-ized starch --) Polyacrylamides, such as an oxidized starch, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol derivative (perfect saponification) Partial saponification, carboxy denaturation, cation denaturation, other various denaturation polyvinyl alcohol, Desiccation paper reinforcing agents, such as gelatin (alkali treatment, acid treatment, various derivatized gelatin), Naturally-occurring-polymers polysaccharide, such as star gum and an alginic-acid derivative, a higher-fatty-acid metal salt, A rosin derivative, a dialkyl ketone, the alkenyl, or an alkyl succinic-acid anhydride, Sizing compounds, such as an epoxidation higher-fatty-acid amide, an organic fluoro compound, and a dialkyl ketene dimer emulsification object, A polyamide polyamine epichlorohydrin resin, melamine resin, a urea-resin, Humid paper reinforcing agents, such as epoxidation polyamide resin, a stabilizer, a pigment, a color, an antioxidant, a fluorescent brightener, various latexes, and an inorganic electrolyte (a sodium chloride --) A sodium sulfate, sodium phosphate, a calcium chloride, a lithium chloride, You can make it contain combining suitably additives, such as loading materials, such as fixing agents, such as pH regulator, a sulfuric-acid band, and chlorination aluminum, and calcium carbonates, such as a magnesium chloride, magnesium sulfate, and barium chloride, a kaolin, talc, and clay, and an organic electric conduction agent. You may make it distribute in a pulp slurry in a paper-making phase, and may make it add in the Tab size after paper making, and these inclusions may apply a solution by various coating machines.

[0030]

[Function] In order that radiation-curing nature resin and the silicone resin containing an acryloyl radical may construct a bridge in three dimension in the release agent for mold attachment of this invention, Without the

silicone resin layer which a release agent is repeated, and the exfoliation force hardly changes in use, and contains an acryloyl radical falling out with the high thermal resistance of radiation-curing nature resin. Even if it uses and uses a solvent for the creation time of synthetic leather etc. repeatedly at an elevated temperature, a surface fluidity, a softening degree, and solubility are small, and good detachability and mold attachment nature are held at the time of mold attachment in elevated-temperature repeat use. Moreover, at the time of manufacture of a release agent, by under coating of a radiation-curing nature resin layer, it hardens, while the front face has been smooth, and an imprint side with a feeling of gloss is given. Even if the silicone resin containing the acryloyl radical which touches an embossing roll directly adheres to an embossing roll, it has a self-purification from the high spread nature of silicone resin, and detachability, it cannot bury the irregularity of an embossing roll, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, can carry out it, and can manufacture a release agent, its mold holdout is high, and its manufacture stability is good.

[0031]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, the contents of this invention are not restricted to an example.

[0032] As a base material for example 1 release agents, commercial process paper stencil paper (it has the Mitsubishi Paper Mills make, process paper stencil paper, 100 g/m<sup>2</sup>, and a clay court layer) was used. On this base material, the equivalent mixture of tris (2-hydroxyethyl) isocyanuric acid acrylate (the product made from the Toagosei chemical industry, ARONIKKUSU M-215) and propylene oxide denaturation alkylphenol acrylate (\*\*, M-117) was applied and back-graduated by the weight of 4 g/m<sup>2</sup> by the gravure roll coater as radiation hardenability resin, and the silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make, trade name X-62-7203) which contains an acryloyl radical on it was applied by 4 g/m<sup>2</sup> by the die coating machine. Subsequently, 80-degree C heat embossing was performed to the base material which applied the silicone resin containing this acryloyl radical with metal / paper embossing roll, and in nitrogen-gas-atmosphere mind (200 ppm of oxygen densities), with the acceleration voltage of 200kv, the silicone resin which performs electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make), and contains radiation-curing nature resin and an acryloyl radical was stiffened so that an absorbed dose might serve as 3Mrad(s), and the release agent for mold attachment was obtained.

[0033] As a base material for example 2 exfoliation material, the PET film (the thickness of 80 micrometers, product made from the diamond foil) which performed corona treatment was used. as radiation-curing nature resin - urethane acrylate (the product made from the Toagosei chemical industry --) Product name ARONIKKUSU M-1100 and polyalkylene glycol diacrylate (it \*\*) the equivalent mixing resin of M-220 -- 3% of the weight of a photoinitiator (the Ciba-Geigy make --) Mix the trade name IRUGA cure 905, and it applies and back-graduates by the weight of 10 g/m<sup>2</sup> by the gravure roll coater. The silicone resin (made in Goldschmidt and the photoinitiator of 715 or 5 % of the weight of trade names RC are included) which contains an acryloyl radical on it was applied by 4 g/m<sup>2</sup> by the curtain coating machine. 130-degree C heat embossing was performed to the base material which applied this silicone resin layer with metal / paper embossing roll, it hardened using high-pressure mercury UV irradiation lamp 2 LGT of 120 w/cm, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0034] After applying example 3 radiation-curing nature resin to the base material and graduating it, electron beam irradiation was performed with the absorbed dose of 0.5Mrad, partial hardening of the radiation-curing nature resin was carried out, and the release agent for mold attachment was obtained like the example 1 except having applied the silicone resin layer after that.

[0035] After applying example 4 radiation-curing nature resin to the base material and graduating it, the high-pressure UV irradiation lamp of 80 w/cm performed UV irradiation, partial hardening of the radiation-curing nature resin was carried out, and the release agent for mold attachment was obtained like the example 2 except having applied the silicone resin layer after that.

[0036] After applying example 5 radiation-curing nature resin to the base material and graduating it, electron beam irradiation was performed with the absorbed dose of 0.5Mrad, partial hardening of the radiation-curing nature resin was carried out, and the release agent for mold attachment was obtained like the example 2 except having applied the silicone resin layer after that.

[0037] After applying example 6 radiation-curing nature resin to the base material and graduating it, the high-pressure UV irradiation lamp of 80 w/cm performed UV irradiation, partial hardening of the radiation-curing nature resin was carried out, the silicone resin layer was applied after that, and the release agent for mold attachment was obtained like the example 2 except having hardened by the electron beam irradiation of the absorbed dose of 3Mrad (s).

[0038] As base material paper for example of comparison 1 release agents, the paper in which basis-weight 100

g/m<sup>2</sup> carried out the clay court was used. The resin constituent product shown below was applied by the coverage of 15 g/m<sup>2</sup> by the roll coater.

The [resin constituent product] epoxy acrylate (Showa High Polymer make, RIPOKISHI UR-90) 100 weight section, the trimethylolpropane triacrylate 10 weight section, the benzoyl methyl ether 3 weight section, the methyl-ethyl-ketone 250 weight section. Evaporated the methyl ethyl ketone after spreading, the embossing roll warmed at 60 degrees C performed embossing, it was made to harden with a 4kW black light, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0039] After the thing excluding benzoyl methyl ether from the resin constituent of example of comparison 2 example 1 evaporated spreading and a methyl ethyl ketone similarly, performed embossing similarly, and irradiate the electron ray of 5Mrad(s) with electron-beam-irradiation equipment (an electron curtain, ESI company make), it was made to harden, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0040] As base material paper for example of comparison 3 release agents, the same stencil paper as an example 1 was used. As silicone resin, the addition reaction mold silicone resin (the Toshiba Silicone make, trade name XS 56-707) which does not contain an acryloyl radical was applied by solid content 4 g/m<sup>2</sup> by the multi-roll coater. After removing a solvent, 80-degree C heat embossing was performed, silicone resin was hardened with the 150-degree C heat drying furnace, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0041] As mentioned above, the trial shown below about the release agent obtained in examples 1-6 and the examples 1-3 of a comparison was performed. The result is shown in Table 1.

[0042] In the manufacture conditions of [mold holdout and manufacture stability] each example and the example of a comparison, the 500m manufacture trial was performed and the release agent for mold attachment at the time of the early stages of manufacture (a sample 1 is called) and manufacture termination (a sample 2 is called) was used as a sample. About each sample, 2cm around for the same pedicel was analyzed with the three-dimension granularity measuring instrument on condition that the 500 directions sampling of X, and the direction of Y 500 line sampling, and the longitudinal-plane-of-symmetry average of roughness height SRa, ten-point average-of-roughness-height SRz, maximum height SRma, and the maximum trough height SRv were found. It asked for the ratio (%) to the parameter of the three-dimension surface roughness of the sample 2 to a sample 1. As mold holdout, it expresses with the average of the ratio of these four parameters, and mold holdout and manufacture stability are so good that this numeric value is high. A and less than 90% were expressed with the average 80% or more, and less than 80% was expressed with \*\* for 90% or more.

[0043] The mixture of the polyvinyl chloride (paste resin) 100 weight section, the dioctyl phthalate 60 weight section, the foaming agent (azodicarbonamide) 3 weight section, the antioxidant (common chemical company make, KF-80A-8) 3 weight section, and the calcium-carbonate 10 weight section was applied to [initial exfoliation force] each sample by the thickness of 20g/m<sup>2</sup> as the following resin constituent. Heat hardening was carried out for 2 minutes at the temperature of 210 degrees C after spreading. The exfoliation force was expressed with the peel strength of the foaming Pori chlorination vinyl sheet of the test piece of 15mm width of face, and the release agent for mold attachment.

[0044] To each sample used for the initial exfoliation force of the [repeat exfoliation force], the actuation which creates the same Pori chlorination vinyl sheet was repeated 5 times, and the 5th peel strength was measured to it.

[0045] Each sample which finished the trial of the initial [layer on the strength] exfoliation force was compared with each sample which finished the trial of the repeat exfoliation force, extent of omission of a surface layer was judged visually, and it expressed as layer reinforcement. Exfoliation of the average and the nonpermissible range was judged [ the thing without exfoliation ] for exfoliation of A and the permissible range to be \*\*.

[0046] The gloss of the Pori chlorination vinyl sheet obtained by the trial of the initial exfoliation force of [gloss] was measured. What cloudiness is easily seen in what is excellent in surface gloss, and is regarded as on the average and a front face in what has surface gloss to some extent was made into \*\*.

[0047] The irregularity of the imprint side acquired according to the initial exfoliation force of [mold push stability] and the irregularity of the 10th imprint side which performed the imprint 10 times with the same sample were analyzed using the surface roughness meter. About each imprint side, 2cm around for the same pedicel was analyzed with the three-dimension granularity measuring instrument on condition that the 500 directions sampling of X, and the direction of Y 500 line sampling, and the longitudinal-plane-of-symmetry average of roughness height SRa, ten-point average-of-roughness-height SRz, maximum height SRma, and the maximum trough height SRv were found. It asked for the ratio (%) to the parameter of the three-dimension surface roughness of a 10th imprint side to a 1st imprint side. As mold holdout, it expresses with the average of the ratio of these four parameters, and mold holdout and manufacture stability are so good that this numeric value is high. A and less than 90% were

expressed with the average 80% or more, and less than 80% was expressed with \*\* for 90% or more.

[0048]

[Table 1]

|     | 型保持性<br>(%) | 剥離力<br>(g/15mm)<br>初期/繰返し | 強度     | 光沢 | 型押し<br>安定性 |
|-----|-------------|---------------------------|--------|----|------------|
| 実施例 | 1           | 優                         | 25/27  | 優  | 優          |
|     | 2           | 優                         | 26/28  | 優  | 優          |
|     | 3           | 優                         | 25/28  | 優  | 優          |
|     | 4           | 優                         | 26/28  | 優  | 優          |
|     | 5           | 優                         | 26/28  | 優  | 優          |
|     | 6           | 優                         | 26/29  | 優  | 優          |
| 比較例 | 1           | 劣                         | 30/104 | 優  | 優          |
|     | 2           | 劣                         | 25/98  | 優  | 優          |
|     | 3           | 並                         | 30/34  | 並  | 並          |

[0049] Evaluation .. The release agent for mold attachment is repeated, and, in use, the exfoliation force hardly changes with work of two layers of the silicone resin layer in which the release agent created in the example contains a radiation-curing nature resin layer and an acryloyl radical, and a silicone resin layer does not fall out with the chemical adhesive property to the base material of a radiation-curing nature resin layer, and a silicone resin layer, and good reiterative type attachment nature (carrying out die pressing stability) is obtained at the time of mold attachment. Since an acryloyl radical is contained in silicone resin, a front face is smooth and an imprint side with a feeling of gloss is given. Even if the production process of the release agent for mold attachment, i.e., the silicone resin which contains an acryloyl radical at the time of embossing, adheres to an embossing roll, it has a self-purification and a self-leveling operation from the high spread nature of the silicone resin containing an acryloyl radical, and detachability, does not bury the irregularity of an embossing roll, covers a front face without dark circles, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, and can carry out it, and mold holdout and its manufacture stability are good.

[0050]

[Effect of the Invention] The release agent excellent in mold attachment nature, manufacture stability, the mold shelf life in elevated-temperature use, and repeat usability can be supplied by the approach by this invention like [ it is \*\*\*\*\* and ] also from evaluation of this invention, and practical use value is size.

[Translation done.]